

Fällung der anionischen Nitratkomplexe von Ce^{4+} und Pu^{4+} mit Cetylpyridiniumnitrat

Kurze Mitteilung

J. Spurný^{a,*}, K. Heckmann^a, E. Mainka^b und W. Coerdts^b

^a Institut für Physikalische und Makromolekulare Chemie,
Universität Regensburg, D-8400 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

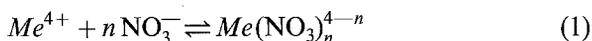
(Eingegangen 15. Dezember 1986. Angenommen 2. Januar 1987)

Precipitation of Anionic Nitrate Complexes of Ce^{4+} and Pu^{4+} with Cetylpyridinium Nitrate (Short Communication)

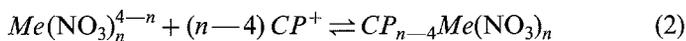
Anionic nitrate complexes of Ce^{4+} and Pu^{4+} react with cetylpyridinium nitrate under formation of sparingly soluble salts. Depending on the *pH*, both metals are precipitated as hexanitrate complexes or octanitrate complexes or as the corresponding double salts.

(*Keywords: Complex formation; Precipitation of metals with surfactants*)

Die Komplexierung eines Metallions verläuft stufenweise und wird vereinfacht als reversible Assoziation von freien Metallionen mit einem oder mehreren Liganden beschrieben [1]. Falls die fällbaren Nitratkomplexe des untersuchten Metalls *n*-Liganden enthalten, gilt im Gleichgewicht die Beziehung:



In Gegenwart von Cetylpyridiniumnitrat als Fällungsreagenz tritt eine weitere Gleichgewichtsbeziehung hinzu:



Wir haben in einer ersten Versuchsreihe die Fällung von Ce^{4+} aus 1 *M* Ammoniumnitratlösung und 1 *M* Salpetersäure mit steigender Konzentration an Tensid verfolgt. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Auflösen von jeweils

0.1 mM $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in 100 ml des jeweiligen Lösungsmittels. Die Lösungen wurden dann 5 Stunden lang bei 20 °C gerührt. Nach Abfiltrieren der Niederschläge wurden in Filtraten die Metallgehalte mit einem ICP-Gerät bestimmt und die Metallausbeuten berechnet.

Es zeigte sich, daß zur praktisch vollständigen Fällung des Ce^{4+} aus Ammoniumnitratlösung (Metallausbeute 97.8%) 2 Tensidäquivalente ausreichen. In Salpetersäure sind dagegen 4 Tensidäquivalente erforderlich. Daraus kann man folgern, daß das Ce^{4+} aus Ammoniumnitratlösungen als *CP*-Salz des Hexanitratokomplexes der Zusammensetzung $\text{CP}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und aus Salpetersäure als *CP*-Salz des Oktanitratokomplexes oder als Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{CP}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CP}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{CPNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Diese Folgerung wird belegt durch die elementaranalytischen Untersuchungen der metallhaltigen Präcipitate.

Um weitere Informationen über die Fällung der beiden Cer-Komplexe zu bekommen, haben wir in einer zweiten Versuchsreihe den Einfluß von Wasserstoffionenkonzentration untersucht. Die Versuche wurden bei konstanter Nitrationenkonzentration von 1 M unter Verwendung von nur 2 Tensidäquivalenten durchgeführt. Die Einstellung der H^+ -Konzentration erfolgte durch Variieren des Verhältnisses $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{HNO}_3$.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, reichen zwei Äquivalente Tensid zur maximalen Fällung des Metalls nur bei niedrigeren H^+ -Konzentrationen ($pH > 1.98$) aus. Bei höheren H^+ -Konzentrationen nehmen die Ausbeuten rapide ab und sinken auf einen durchschnittlichen Wert von ca. 45% ($pH < 1.45$). Abb. 1 veranschaulicht deutlich die Existenz zweier unterschiedlicher Salze. Ihre Fällungsbereiche sind durch einen relativ engen Umwandlungsbereich AB voneinander getrennt. Einen Bereich, in dem das Cer als Pyridiniumsalz des Heptanitratokomplexes ausfällt, haben wir nicht gefunden.

Wählt man Plutonium als Representative für Transurane, so bietet sich die Möglichkeit, Pu^{4+} durch Ce^{4+} zu ersetzen, das sich chemisch sehr ähnlich verhält [2, 3]. Trotz enger chemischer Verwandtschaft zwischen Cer und Plutonium können im Detail Unterschiede in der Bildung und Fällung ihrer komplexen Ionen auftreten. Um zu prüfen, wie weit die Analogie der beiden Elemente in diesem speziellen Fall reicht, wurde nunmehr die zweite der oben beschriebenen Versuchsreihen mit Plutonium anstelle von Cer durchgeführt. Zur Herstellung der Lösungen verwendeten wir $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zur Bestimmung des Elementes in Filtraten wurden, je nach den Umständen, entweder die Röntgenfluoreszenzspektroskopie [4] oder α -Zählung eingesetzt [5].

Die Ergebnisse in Abb. 1 lassen erkennen, daß das Plutonium ebenso

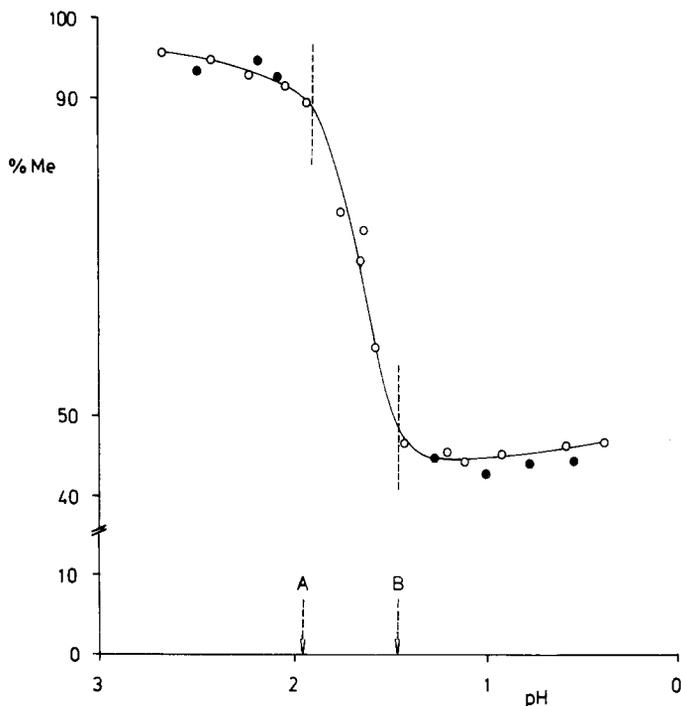


Abb. 1. Einfluß des pH -Wertes auf die Fällung von Ce^{4+} und Pu^{4+} aus nitrathaltigen Lösungen mit konstanter Nitrationenkonzentration von $1 M$ (\bigcirc Ce^{4+} ; \bullet Pu^{4+})

wie Cer in Form von zwei unterschiedlichen Verbindungen ausfällt. Hohe H^+ -Konzentrationen begünstigen also bei Ce^{4+} und Pu^{4+} die Bildung höher koordinierter Komplexe oder die Bildung von Doppelsalzen. Um einen ausführlichen Aufschluß über die Fällungsreaktionen zwischen anionischen Komplexionen von Ce^{4+} bzw. Pu^{4+} und kationischen Tensiden zu bekommen sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.

Literatur

- [1] Ryan JM (1967) Lanthanide/actinide chemistry. Am Chem Soc, Washington
- [2] Lieser KH (1980) Einführung in die Kernchemie, Bd 1. Verlag Chemie, Weinheim, S 548
- [3] Lipis VL, Pozharski BG, Fomin VV (1960) J Struct Chem USSR 1: 125
- [4] v Baeckmann A (1969) Anal Chim Acta 47: 431
- [5] Talville NA (1972) Anal Chem 44: 280